

ICS 71. 100. 99

G 74

备案号: 16306—2005

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 3554—2005

代替 HG/T 3554—1981

氨合成催化剂化学成分分析方法

Analytical method of chemical composition in ammonia synthesis catalyst

2005-07-10 发布

2006-01-01 实施

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

前 言

本标准代替 HG/T 3554—1981《氨合成催化剂化学成分分析方法》。

本标准与 HG/T 3554—1981 相比主要变化如下：

- 将标准的范围进行了修改；
- 增加了安全提示；
- 增加了过硫酸铵的加入量(原标准第 4、5 章；本标准第 5、6 章)；
- 将百分比浓度改为以克每升表示；
- 增加了氧化钴质量分数的测定(见第 18 章)。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会化肥催化剂标准化分技术委员会(SAC/TC105/SC1)归口。

本标准起草单位：南北集团研究院。

本标准主要起草人：郑京荣、冯俊婷、郭含英、李辉、龚世斌。

本标准于 1981 年首次发布为化学工业部部颁标准，标准编号 HG 1-1430—1981；于 1997 年转化为推荐性化工行业标准，标准编号 HG/T 3554—1981；本次为第一次修订。

氨合成催化剂化学成分分析方法

1 范围

本标准规定了氨合成催化剂化学成分分析方法。

本标准适用于氨合成催化剂及其他相同组分催化剂中的总铁(Fe)、二价铁与三价铁比值($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)、氧化钾(K_2O)、氧化钙(CaO)、氧化镁(MgO)、三氧化二铝(Al_2O_3)、二氧化硅(SiO_2)、二氧化钛(TiO_2)、磷(P)、氧化钡(BaO)、四氧化三钴(Co_3O_4)的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6003.1—1997 金属丝编织网试验筛(eqv ISO 3310-1:1990)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和实验方法(GB/T 6682—1992, neq ISO 3696:1987)

HG 3550 氨合成催化剂

HG/T 3696.1—2002 无机化工产品 标准滴定溶液的制备

HG/T 3696.2—2002 无机化工产品 化学分析用杂质标准溶液的制备

HG/T 3696.3—2002 无机化工产品 化学分析用试剂及制品的制备

3 一般规定

安全提示——本标准中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性,部分操作具有危险性。本标准并未揭示所有可能的安全问题,使用者操作时应小心谨慎并有责任采取适当的安全和健康措施。

本标准所用试剂和水在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的三级水。试验中所用的标准滴定溶液、杂质标准溶液、试剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 HG/T 3696.1—2002、HG/T 3696.2—2002、HG/T 3696.3—2002 的规定制备。

4 采样

4.1 实验室样品

按 HG 3550 中的采样规定取得。

4.2 试样

将实验室样品混合均匀,用四分法分取约 100 g,在钢臼内破碎研细。再用四分法分取约 50 g,用玛瑙研钵研细,使试样全部通过 150 μm 试验筛(符合 GB/T 6003.1—1997 中 R40/3 系列),放入称量瓶中,置于干燥器内,备用。

注:粉碎试样所用钢臼内部应干燥、清洁、无锈斑,粉碎试样前应使用少量试样在钢臼内研磨二次,以清洗钢臼。粉碎试样的过程应尽量短,以减少试样暴露在空气中的时间。

4.3 试料溶液的制备

4.3.1 试剂

4.3.1.1 盐酸。

4.3.1.2 高氯酸。

4.3.1.3 盐酸溶液:2+98。

4.3.1.4 硫磷混酸:量取 150 mL 硫酸注入盛有 700 mL 水的烧杯中,冷却后再加入 150 mL 磷酸,摇匀。

4.3.1.5 硝酸溶液:1+1。

4.3.2 操作步骤

4.3.2.1 试液 A 的制备

称取约 0.5 g 试样(4.2),精确至 0.000 1 g,置于 250 mL 烧杯中,用水润湿,加 10 mL 盐酸(4.3.1.1),盖上表皿,加热(切勿沸腾)。待试料完全溶解后,用水冲洗表皿及烧杯壁,加水 50 mL~100 mL,用中速滤纸过滤,用盐酸溶液(4.3.1.3)洗涤滤纸 8 次,用水洗涤滤纸至中性。将滤液及洗液移入 250 mL 容量瓶中,冷却至室温,用水稀释至刻度,摇匀。

4.3.2.2 试液 B 的制备

称取约 2.5 g 试样(4.2),精确至 0.000 1 g,置于 250 mL 烧杯中,用水润湿,加 20 mL 盐酸(4.3.1.1),盖上表皿,加热(切勿沸腾)。待试料完全溶解后,用少量水冲洗表皿及烧杯壁,加入 20 mL 高氯酸(4.3.1.2),架起表皿,在沙浴(或可调温电炉)上加热蒸发至冒高氯酸白烟,继续蒸发至烧杯内溶液体积小于 10 mL 时(不要蒸干)取下冷却。加入约 100 mL 热水,加热使可溶性盐全部溶解并煮沸。取下用中速定量滤纸过滤,用热的盐酸溶液(4.3.1.3)洗涤沉淀至无铁离子,再用温水洗涤至无氯离子。将滤液及洗液移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。保留滤纸上的沉淀 E,用于二氧化硅质量分数的测定。

4.3.2.3 试液 C 的制备(仅供含钴试样分析钴)

称取约 0.1 g 试样(4.2),精确至 0.000 1 g,置于 150 mL 锥形瓶中,加 10 mL 盐酸(4.3.1.1),加热溶解,蒸至近干。再加入 10 mL 硫磷混酸(4.3.1.4),继续加热并滴加硝酸溶液(4.3.1.5)氧化,直至冒白烟时取下锥形瓶,稍冷后加入少量水,使盐类溶解,移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,干过滤。

5 总铁(Fe)质量分数的测定——乙二胺四乙酸二钠(EDTA)滴定法

5.1 原理

在溶液 pH 1.3~2,温度为 50℃~70℃条件下,以磺基水杨酸为指示剂,用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)络合滴定试料溶液中的三价铁,二价铁(Fe^{2+})预先用过硫酸铵氧化为三价铁(Fe^{3+})后被络合滴定。

5.2 试剂

5.2.1 氯乙酸溶液:200 g/L。

5.2.2 过硫酸铵溶液:200 g/L。

5.2.3 磺基水杨酸溶液:200 g/L。

5.2.4 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液: $c(\text{EDTA})=0.02 \text{ mol/L}$ 。

5.3 分析步骤

量取 10.00 mL 试液 A(4.3.2.1),置于 250 mL 烧杯中,加入 100 mL 沸水、10 mL 氯乙酸溶液(5.2.1)、0.5 mL 磺基水杨酸溶液(5.2.3)、1 mL 过硫酸铵溶液(5.2.2),在保持溶液 50℃~70℃条件下,用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液(5.2.4)滴定至溶液由紫色变为亮黄色即为终点。

5.4 结果计算

总铁(Fe)的质量分数 W_1 ,数值以%表示,按式(1)计算:

$$W_1 = \frac{VcM}{m \times 1000} \times 100 = \frac{VcM}{m \times 10} \quad \text{..... (1)}$$

式中:

V ——乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液(5.2.4)体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——分取试料质量的数值,单位为克(g);

M ——铁摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol) ($M=55.85$)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值应不大于0.40%。

6 二价铁与三价铁比值($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)的测定——乙二胺四乙酸二钠(EDTA)滴定法

6.1 原理

在溶液 pH 1.3~2,温度为 50℃~70℃ 条件下,以磺基水杨酸为指示剂,用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)络合滴定试料溶液中的三价铁。二价铁用过硫酸铵氧化为三价铁后,在同样条件下用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)络合滴定。二价铁与三价铁分别消耗乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液的体积比,即为试样中二价铁与三价铁的比值。

6.2 试剂

6.2.1 盐酸。

6.2.2 氯乙酸溶液:200 g/L。

6.2.3 磺基水杨酸溶液:200 g/L。

6.2.4 过硫酸铵溶液:200 g/L。

6.2.5 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液(约为 0.05 mol/L):称取 20.0 g 乙二胺四乙酸二钠(EDTA),用 1 000 mL 水加热溶解,冷却,摇匀。

6.3 分析步骤

称取刚研细的约 0.5 g 试样(4.2),精确至 0.000 1 g,置于 250 mL 锥形瓶中,加少量水润湿,加 10 mL 盐酸(6.2.1),在锥形瓶上加一短颈漏斗,然后加热,勿沸,使试料完全溶解。用水冲洗漏斗及瓶壁,迅速冷却至室温,加水至约 200 mL,混合均匀。

量取约 10 mL 上述溶液,置于 250 mL 烧杯中,加约 150 mL 沸水,10 mL 氯乙酸溶液(6.2.2),0.5 mL 磺基水杨酸溶液(6.2.3)。用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液(6.2.5)滴定至溶液由紫色变为亮黄色为终点。记取第一次滴定时乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液(6.2.5)消耗体积。接着在溶液中加入 1 mL 过硫酸铵溶液(6.2.4),搅拌均匀,再次用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液(6.2.5)滴定,滴定终点颜色与第一次滴定终点相同,记取第二次滴定时乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液(6.2.5)消耗体积。

在全部滴定过程中,被滴定溶液的温度应控制在 50℃~70℃ 之间。

6.4 结果计算

二价铁与三价铁的比值($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) r ,按式(2)计算:

$$r = \frac{V_2}{V_1} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

V_1 ——第一次滴定时乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液(6.2.5)体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——第二次滴定时乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液(6.2.5)体积的数值,单位为毫升(mL)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值应不大于0.03。

7 氧化钾(K_2O)质量分数的测定——火焰光度法(仲裁法)

7.1 原理

用硝酸将试料溶液中的二价铁氧化为三价铁,在微酸性条件下,以尿素水解沉淀分离除去铁、铝等共存元素的干扰,用火焰光度法测定钾。

7.2 试剂

7.2.1 尿素。

7.2.2 硝酸溶液:1+1。

7.2.3 氨水溶液:1+1。

7.2.4 氧化钾(K_2O)标准溶液(1 mg/mL):称取 1.583 g 于 500 °C ~ 600 °C 灼烧至恒重的氯化钾溶于水,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

7.2.5 氧化钾(K_2O)标准溶液(200 μ g/mL):量取氧化钾(K_2O)标准溶液(7.2.4)20.00 mL,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。贮于聚乙烯塑料瓶中。

7.3 仪器

火焰光度计:附有钾干涉滤光片。

7.4 分析步骤

7.4.1 工作曲线的绘制

取六个 100 mL 容量瓶,分别加入氧化钾(K_2O)标准溶液(7.2.5)0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL,各加 3 g 尿素(7.2.1),用水稀释至刻度,摇匀。

按仪器工作条件,以不加入氧化钾(K_2O)标准溶液的空白溶液调零,测定溶液钾谱线发射强度。

以上述溶液中氧化钾的质量为横坐标,对应的发射强度值为纵坐标,绘制工作曲线。

7.4.2 测定

量取 50.00 mL 试液 A(4.3.2.1),置于 250 mL 烧杯中,加 20 mL 水、4 mL 硝酸溶液(7.2.2),加热至沸。取下,在不断搅拌下滴加氨水溶液(7.2.3)至沉淀刚出现,加 3 g 尿素(7.2.1),盖上表皿,加热煮沸约 30 min(煮沸过程中应补加水,以保持溶液体积约 80 mL)使沉淀凝聚。取下,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,干过滤。

按 7.4.1 中第二段的规定测定滤液钾谱线发射强度,从工作曲线上查得被测溶液中氧化钾的质量。

7.4.3 结果计算

氧化钾(K_2O)的质量分数 W_2 ,数值以 % 表示,按式(3)计算:

$$W_2 = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m} \times 100 \quad (3)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得的氧化钾质量的数值,单位为微克(μ g);

m ——分取试料质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值应不大于 0.07 %。

8 氧化钾(K_2O)质量分数的测定——高氯酸钾称量分析法

8.1 原理

在试料溶液中加入高氯酸蒸发脱水,加无水乙醇使钾生成高氯酸钾沉淀,而其他干扰物质生成的高氯酸盐不沉淀。

8.2 试剂和材料

8.2.1 高氯酸。

8.2.2 饱和高氯酸钾乙醇溶液:加 2.0 mL 高氯酸于 1 000 mL 无水乙醇中,加高氯酸钾至饱和状态,用前干过滤。

警告——热的高氯酸与有机物接触会发生爆炸,相关操作应小心。

8.2.3 玻璃过滤坩埚:P30(G3)~P7(G4)。

8.3 分析步骤

量取 50.00 mL 试液 B(4.3.2.2),置于 100 mL 烧杯中,加 20 mL 高氯酸(8.2.1),在沙浴(或可调温电炉)上加热蒸发至冒浓白烟约 40 min,使烧杯内溶液体积保持在约 15 mL,取下完全冷却后,加入 40 mL 饱和高氯酸钾乙醇溶液(8.2.2),充分搅拌,放置 30 min,用已在 130 °C ~ 140 °C 烘至恒重的玻璃过滤坩埚(8.2.3)抽滤,用饱和高氯酸钾乙醇溶液(8.2.2)洗涤沉淀 6 次,抽干。

将坩埚放入烘箱中逐渐升温至 130℃~140℃后,烘 40min,取出放入干燥器内冷却至室温后称量,直至恒重。

8.4 结果计算

氧化钾(K₂O)的质量分数 W_3 ,数值以%表示,按式(4)计算:

$$W_3 = \frac{m_1 \times 0.3399}{m} \times 100 \quad \text{..... (4)}$$

式中:

m_1 ——烘至恒重的高氯酸钾沉淀质量的数值,单位为克(g);

m ——分取试料质量的数值,单位为克(g);

0.3399——高氯酸钾换算为氧化钾的系数。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值应不大于 0.10%。

9 氧化钙(CaO)质量分数的测定——原子吸收分光光度法(仲裁法)

9.1 原理

用原子吸收分光光度计,使用空气-乙炔火焰,在波长 422.7 nm 处,测定试料溶液中的钙。共存元素铁、铝、硅干扰测定,加入氯化锶予以消除。

9.2 试剂

9.2.1 盐酸溶液:1+1。

9.2.2 氯化锶溶液(SrCl₂·6H₂O):150 g/L。

9.2.3 氧化钙(CaO)标准溶液(1 mg/mL):称取 1.785 g 于 105℃~110℃干燥至恒重的碳酸钙(CaCO₃)置于烧杯中,用水润湿,加盐酸溶液(9.2.1)20 mL,溶解完全后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。贮于聚乙烯塑料瓶中。

9.2.4 氧化钙(CaO)标准溶液(100 μg/mL):量取氧化钙(CaO)标准溶液(9.2.3)10.00 mL,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

9.3 仪器

原子吸收分光光度计:附有钙空心阴极灯。

9.4 分析步骤

9.4.1 工作曲线的绘制

取六个 100 mL 容量瓶,分别加入氧化钙(CaO)标准溶液(9.2.4)0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL,各加 2 mL 氯化锶溶液(9.2.2)、1 mL 盐酸溶液(9.2.1),用水稀释至刻度,摇匀。

按仪器工作条件,用空气-乙炔火焰,以不加入氧化钙(CaO)标准溶液的空白溶液调零,于波长 422.7 nm 处测定溶液的吸光度。

以上述溶液中氧化钙的质量为横坐标,对应的吸光度值为纵坐标,绘制工作曲线。

9.4.2 测定

量取 10.00 mL 试液 A(4.3.2.1),置于 100 mL 容量瓶中,加 2 mL 氯化锶溶液(9.2.2),用水稀释至刻度,摇匀。按 9.4.1 中第二段的规定测定溶液的吸光度,从工作曲线上查得被测溶液中氧化钙的质量。

9.5 结果计算

氧化钙(CaO)的质量分数 W_4 ,数值以%表示,按式(5)计算:

$$W_4 = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m} \times 100 \quad \text{..... (5)}$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得的氧化钙质量的数值,单位为微克(μg);

m ——分取试料质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。氧化钙质量分数在 1.00%~4.00% 时,平行测定结果的绝对差值应不大于 0.10%;氧化钙质量分数在 1.00% 以下,平行测定结果的绝对差值应不大于 0.07%。

10 氧化钙(CaO)质量分数的测定——乙二胺四乙酸二钠(EDTA)滴定法

10.1 原理

在近中性条件下,用六次甲基四胺和氨水沉淀分离试料溶液中的铁、铝、钛等干扰元素。在溶液 pH13 条件下,以酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 为指示剂,用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液滴定溶液中的钙。溶液中残留的干扰离子,用三乙醇胺和铜试剂隐蔽。含钡试样中钡的干扰用硫酸钠沉淀予以消除。

10.2 试剂

10.2.1 无水硫酸钠。

10.2.2 铜试剂。

10.2.3 氯化铵洗涤液:在 10 g/L 氯化铵溶液中滴加氨水至 pH7。

10.2.4 氢氧化钾溶液:200 g/L。

10.2.5 氨水溶液:1+1。

10.2.6 六次甲基四胺溶液:200 g/L。

10.2.7 三乙醇胺溶液:1+1。

10.2.8 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液: $c(\text{EDTA})=0.02 \text{ mol/L}$ 。

10.2.9 酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂:称取 0.2 g 酸性铬蓝 K、0.34 g 萘酚绿 B 与 100 g 硫酸钾混合研细,贮存于磨口瓶中。

10.3 分析步骤

量取 25.00 mL 试液 B(4.3.2.2),置于 250 mL 烧杯中,加水至约 100 mL,加热至沸,在不断搅拌下加入六次甲基四胺溶液(10.2.6)至溶液 pH 5~6,再用氨水溶液(10.2.5)调至 pH 7~8。加入无水硫酸钠(10.2.1)0.2 g(如试样不含钡不加),再次加热煮沸,趁热用中速滤纸过滤,用氯化铵洗涤液(10.2.3)洗涤沉淀 10 次,滤液及洗液置于 500 mL 烧杯中,加水至约 250 mL。

在上述溶液中加入 5 mL 三乙醇胺溶液(10.2.7)、0.05 g 铜试剂(10.2.2),再滴加氢氧化钾溶液(10.2.4),使溶液 pH 约 13,加约 0.1 g 混合指示剂(10.2.9),用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液(10.2.8)滴定至溶液由红色变为蓝色为终点。该溶液记为溶液 D。

操作中 pH 值均用广泛试纸测试。

注:如需要同时用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)滴定法测定镁,应保留溶液 D。

10.4 结果计算

氧化钙的质量分数 W_s ,数值以%表示,按式(6)计算:

$$W_s = \frac{V_c M}{m \times 1000} \times 100 = \frac{V_c M}{m \times 10} \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

V ——乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液(10.2.8)体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——分取试料质量的数值,单位为克(g);

M ——氧化钙摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=56.08$)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。氧化钙质量分数在 1.00%~4.00% 时,平行测定结果绝对差值应不大于 0.10%;氧化钙质量分数在 1.00% 以下,平行测定结果绝对差值应不大于 0.07%。

11 氧化镁(MgO)质量分数的测定——原子吸收分光光度法(仲裁法)

11.1 原理

用原子吸收分光光度计,使用空气-乙炔火焰,于波长 285.2 nm 处,测定试料溶液中的镁。共存元素铁、铝、硅干扰测定,加入氯化锶予以消除。

11.2 试剂

11.2.1 盐酸溶液:1+1。

11.2.2 氯化锶溶液($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$):150 g/L。

11.2.3 氧化镁(MgO)标准溶液(1 mg/mL):称取 1.000 g 于 800 °C 灼烧至恒重的氧化镁(MgO)。置于烧杯中,用水润湿,加 20 mL 盐酸溶液(11.2.1),待完全溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,贮于聚乙烯塑料瓶中。

11.2.4 氧化镁(MgO)标准溶液(10 $\mu\text{g/mL}$):量取 10.00 mL 氧化镁(MgO)标准溶液(11.2.3),置于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

11.3 仪器

原子吸收分光光度计:附有镁空心阴极灯。

11.4 分析步骤

11.4.1 工作曲线的绘制

取六个 100 mL 容量瓶,分别加入氧化镁(MgO)标准溶液(11.2.4) 0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL,各加 2 mL 氯化锶溶液(11.2.2)、1 mL 盐酸溶液(11.2.1),用水稀释至刻度,摇匀。

按仪器工作条件,用空气-乙炔火焰,以不加入氧化镁(MgO)标准溶液的空白溶液调零,于波长 285.2 nm 处测定溶液的吸光度。

以上述溶液中氧化镁的质量为横坐标,对应的吸光度值为纵坐标,绘制工作曲线。

11.4.2 测定

量取 10.00 mL 试液 A(4.3.2.1),置于 100 mL 容量瓶中,加 2 mL 氯化锶溶液(11.2.2),用水稀释至刻度,摇匀。按 11.4.1 中第二段的规定测定溶液的吸光度,从工作曲线上查得被测溶液中氧化镁的质量。

11.5 结果计算

氧化镁(MgO)的质量分数 W_6 ,数值以%表示,按式(7)计算:

$$W_6 = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得的氧化镁质量的数值,单位为微克(μg);

m ——分取试料质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果绝对差值应不大于 0.05%。

12 氧化镁(MgO)质量分数的测定——乙二胺四乙酸二钠(EDTA)滴定法

12.1 原理

将乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液滴定分析氧化钙后的溶液,调至溶液 pH10,再继续用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液滴定分析氧化镁,溶液中的各种干扰在滴定分析氧化钙之前已经消除。

12.2 试剂

12.2.1 盐酸溶液:1+1。

12.2.2 氨-氯化铵缓冲溶液(pH≈10):称取 27.0 g 氯化铵,溶于水,加 175 mL 氨水,稀释至 500 mL。

12.2.3 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液: $c(\text{EDTA})=0.02 \text{ mol/L}$ 。

12.3 分析步骤

取 10.3 测定氧化钙质量分数后的溶液 D,滴加盐酸溶液(12.2.1)中和,使溶液颜色由蓝色依次变为紫红色、蓝色,直至红色(pH5)。加入氨-氯化铵缓冲溶液(12.2.2)30 mL,用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液(12.2.3)滴定至溶液由红色变为蓝色即为终点。

12.4 结果计算

氧化镁(MgO)的质量分数 W_7 ,数值以%表示,按式(8)计算:

$$W_7 = \frac{VcM}{m \times 1000} \times 100 = \frac{VcM}{m \times 10} \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

V ——乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液(12.2.3)体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——分取试料质量的数值,单位为克(g);

M ——氧化镁摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=40.31$)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果绝对差值应不大于 0.05%。

13 三氧化二铝(Al_2O_3)质量分数的测定——乙二胺四乙酸二钠(EDTA)滴定法

13.1 原理

将试料溶液加入到过量氢氧化钠中沉淀分离铁、钛等共存元素,铝则以铝酸根形式全部溶解于溶液中。在微酸性溶液中,加入过量乙二胺四乙酸二钠(EDTA)络合铝和残存的其他金属离子,过量的乙二胺四乙酸二钠(EDTA)用锌标准滴定溶液回滴,用氟化钠置换出和铝络合的乙二胺四乙酸二钠(EDTA),释出的乙二胺四乙酸二钠(EDTA)再次用锌标准滴定溶液滴定。溶液中残留的三价铁的干扰,用抗坏血酸予以消除。

13.2 试剂

13.2.1 氯化钠。

13.2.2 抗坏血酸。

13.2.3 冰乙酸溶液:1+1。

13.2.4 氢氧化钠溶液:300 g/L。

13.2.5 氢氧化钠溶液:10 g/L。

13.2.6 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH≈6):称取 100 g 乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),溶于水,加冰乙酸 5.7 mL,用水稀释至 500 mL。

13.2.7 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液(约为 0.02 mol/L):称取 8.0 g 乙二胺四乙酸二钠(EDTA),用 1 000 mL 水加热溶解,冷却,摇匀。

13.2.8 氯化锌标准滴定溶液: $c(\text{ZnCl}_2)=0.02 \text{ mol/L}$ 。

13.2.9 二甲酚橙指示液:2 g/L。

13.2.10 酚酞指示液:10 g/L。

13.3 分析步骤

在 250 mL 烧杯中加入 10 mL 氢氧化钠溶液(13.2.4),加水至约 50 mL,加热煮沸。量取 10.00 mL 试液 B(4.3.2.2),在不断搅拌下逐滴加入到上述氢氧化钠溶液中去,并煮沸 2min~3min。趁热用中速滤纸过滤,用热的氢氧化钠溶液(13.2.5)洗涤沉淀 8 次,滤液和洗液收集在 250 mL 烧杯中。

在上述溶液中加入 1 滴酚酞指示液(13.2.10),用冰乙酸溶液(13.2.3)中和至红色消失,并过量 2 mL,加入约 15 mL 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液(13.2.7),加热煮沸 3min,取下迅速冷却。加

10 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(13.2.6)、约 0.2 g 抗坏血酸(13.2.2)、5 滴二甲酚橙指示液(13.2.9),用氯化锌标准滴定溶液(13.2.8)滴定至溶液呈橙红色为终点。接着加约 1 g 氯化钠(13.2.1),煮沸 2min,取下迅速冷却。再次用氯化锌标准滴定溶液(13.2.8)滴定,滴定终点同第一次滴定的终点。记取第二次滴定时氯化锌标准滴定溶液(13.2.8)消耗体积。

13.4 结果计算

三氧化二铝(Al_2O_3)的质量分数 W_8 ,数值以%表示,按式(9)表示:

$$W_8 = \frac{VcM}{m \times 2000} \times 100 = \frac{VcM}{m \times 20} \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中:

V ——第二次滴定时氯化锌标准滴定溶液(13.2.8)体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——氯化锌标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——分取试料质量的数值,单位为克(g);

M ——三氧化二铝摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=101.96$)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值应不大于 0.10%。

14 二氧化硅(SiO_2)质量分数的测定——高氯酸脱水法

14.1 原理

试料溶液中的硅,经高氯酸脱水形成难溶性胶体硅酸,经过滤与其他可溶性干扰物质分离,灼烧后加入氢氟酸加热,使硅成为四氟化硅挥发,差减量即为二氧化硅量。

14.2 试剂和材料

14.2.1 氢氟酸。

14.2.2 硫酸溶液:1+1。

14.2.3 铂坩埚:25 mL~30 mL。

14.3 分析步骤

将按 4.3.2.2 中过滤分离的沉淀 E 连同滤纸放入铂坩埚中,先烘干并使滤纸焦化完全,再在 900℃ 高温炉中灼烧 1 h,取出,置于干燥器中冷却至室温称量,并灼烧至恒重。

沿铂坩埚壁滴加 3~4 滴硫酸溶液(14.2.2)、约 5 mL 氢氟酸(14.2.1),于通风柜内在沙浴(或可调温电炉)上加热蒸干,然后置于 900℃ 高温炉中灼烧 30min,取出,置于干燥器中冷却至室温后称量,并灼烧至恒重。

14.4 结果计算

二氧化硅(SiO_2)的质量分数 W_9 ,数值以%表示,按式(10)计算:

$$W_9 = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (10)$$

式中:

m_1 ——氢氟酸处理前沉淀和坩埚质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——氢氟酸处理后沉淀和坩埚质量的数值,单位为克(g);

m_0 ——试料质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果绝对差值应不大于 0.04%。

15 二氧化钛(TiO_2)质量分数的测定——变色酸分光光度法

15.1 原理

在 pH 1~3 的酸性溶液中,钛与变色酸生成棕红色络合物,进行光度测定。络合物的最大吸收波长为 470 nm,用抗坏血酸消除三价铁的干扰。

15.2 试剂

15.2.1 变色酸溶液(30 g/L):称取变色酸 3.0 g,无水亚硫酸钠 3.0 g,用水溶解,稀释至 100 mL。用时现配。

15.2.2 抗坏血酸溶液:50 g/L,用时现配。

15.2.3 氨水溶液:1+1。

15.2.4 盐酸溶液:1+1。

15.2.5 二氧化钛(TiO_2)标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$):称取 0.100 g 于 1000 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧至恒重的二氧化钛(TiO_2),置于铂坩埚中,加焦硫酸钾 10 g,在 500 $^{\circ}\text{C}$ 熔融,冷却后用(1+1)硫酸 100 mL 浸取,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

15.2.6 二氧化钛(TiO_2)标准溶液(20 $\mu\text{g/mL}$):量取 20.00 mL 二氧化钛(TiO_2)标准溶液(15.2.5),置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

15.2.7 饱和 2,4-二硝基酚指示液:2,4-二硝基酚的饱和水溶液。

15.3 仪器

分光光度计:具有 470 nm 波长。

15.4 分析步骤

15.4.1 工作曲线的绘制

取六个 50 mL 容量瓶,分别加入二氧化钛(TiO_2)标准溶液(15.2.6)0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL,各加 5 mL 抗坏血酸溶液(15.2.2),稀释至约 40 mL。

在每个容量瓶中,加 2 滴饱和 2,4-二硝基酚指示液(15.2.7),用氨水溶液(15.2.3)中和至黄色。再用盐酸溶液(15.2.4)调至黄色刚消失,并过量 3 滴。加入 5 mL 变色酸溶液(15.2.1),用水稀释至刻度,摇匀,放置 10 min。用 1 cm 吸收池,以不加入二氧化钛(TiO_2)标准溶液的空白溶液为参比,于波长 470 nm 处测定溶液吸光度。

以上述溶液中二氧化钛的质量为横坐标,对应的吸光度值为纵坐标,绘制工作曲线。

15.4.2 测定

量取 5.00 mL 试液 A(4.3.2.1),置于 50 mL 容量瓶中,加入 5 mL 抗坏血酸溶液(15.2.2),稀释至约 40 mL,按 15.4.1 中第二段的规定处理并测定溶液的吸光度,从工作曲线上查得被测溶液中二氧化钛的质量。

15.5 结果计算

二氧化钛(TiO_2)的质量分数 W_{10} ,数值以%表示,按式(11)计算:

$$W_{10} = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m} \times 100 \quad (11)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得的二氧化钛质量的数值,单位为微克(μg);

m ——分取试料质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果绝对差值应不大于 0.04%。

16 磷(P)质量分数的测定——磷钼杂多蓝分光光度法

16.1 原理

试料溶液中的磷被高氯酸氧化为正磷酸后,与钼酸铵生成磷钼杂多酸,在硫酸介质中,用抗坏血酸还原为磷钼杂多蓝进行分光光度测定。其最大吸收波长为 650 nm~700 nm,采用分离硅后的试料溶液可以消除硅的干扰,预先用亚硫酸钠还原消除三价铁的干扰。

16.2 试剂

16.2.1 钼酸铵溶液(20 g/L):称取 20.0 g 钼酸铵,溶于约 200 mL 温水中,加硫酸溶液(16.2.3)

200 mL,冷却后稀释至 1 000 mL。

16.2.2 抗坏血酸溶液:50 g/L,用时现配。

16.2.3 硫酸溶液:1+1。

16.2.4 无水亚硫酸钠溶液:100 g/L。

16.2.5 磷(P)标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$):称取 0.439 g 于 100 $^{\circ}\text{C}$ 烘至恒重的磷酸二氢钾(KH_2PO_4),溶于水中,加硝酸 5 滴,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

16.2.6 磷(P)标准溶液(5 $\mu\text{g/mL}$):量取 5.00 mL 磷(P)的标准溶液(16.2.5),置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

16.3 仪器

分光光度计:具有 680 nm 波长。

16.4 分析步骤

16.4.1 工作曲线的绘制

取六个 50 mL 容量瓶,分别加入磷(P)标准溶液(16.2.6)0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL,各加 0.5 mL 硫酸溶液(16.2.3)、5 mL 无水亚硫酸钠溶液(16.2.4)、1 mL 抗坏血酸溶液(16.2.2),加水至约 40 mL。

在每个容量瓶中,加入 5 mL 钼酸铵溶液(16.2.1),用水稀释至刻度,摇匀。在 70 $^{\circ}\text{C}$ ~80 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中放置 5 min,取出以流水冷却至室温,放置 20 min,用 2 cm 吸收池,以不加入磷(P)标准溶液的空白溶液为参比,于波长 680 nm 处测定溶液的吸光度。

以上述溶液中磷的质量为横坐标,对应的吸光度值为纵坐标,绘制工作曲线。

16.4.2 测定

量取 5.00 mL 试液 B(4.3.2.2),置于 50 mL 容量瓶中,加 0.5 mL 硫酸溶液(16.2.3)、5 mL 无水亚硫酸钠溶液(16.2.4),放入沸水浴煮至三价铁颜色消失,取出,流水冷却至室温。加 1 mL 抗坏血酸溶液(16.2.2),加水至约 40 mL,然后按 16.4.1 中第二段的规定处理并测定溶液的吸光度,从工作曲线上查得被测溶液中磷的质量。

16.5 结果计算

磷(P)的质量分数 W_{11} ,数值以%表示,按式(12)计算:

$$W_{11} = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (12)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得的磷质量的数值,单位为微克(μg);

m ——分取试料质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果绝对差值应不大于 0.004%。

17 氧化钡(BaO)质量分数的测定——硫酸钡称量分析法

17.1 原理

试料用盐酸溶解,过滤除去酸不溶物,滤液中的钡用硫酸形成硫酸钡沉淀,过滤与其他酸溶物分离测定钡。三价铁的硫酸盐易与硫酸钡共沉淀,预先用抗坏血酸将三价铁还原为二价。

17.2 试剂

17.2.1 盐酸。

17.2.2 抗坏血酸。

17.2.3 盐酸溶液:1+99。

17.2.4 硫酸溶液:1+1。

17.2.5 硫酸溶液:1+200。

17.3 分析步骤

称取约 3 g 试样(4.2),精确至 0.000 1 g,置于 250 mL 烧杯中,加少量水湿润。加 20 mL 盐酸(17.2.1),加热使试料完全溶解,并蒸发至呈湿盐状态,加水 100 mL,加热搅拌使盐类溶解,用中速滤纸过滤,用盐酸溶液(17.2.3)洗涤滤纸 8 次。将滤液及洗液收集在 400 mL 烧杯中。

将上述滤液及洗液稀释至约 300 mL,加热至初沸,在不断搅拌下少量多次慢慢加入抗坏血酸(17.2.2),至溶液呈淡绿色,滴加 3 mL 硫酸溶液(17.2.4),保温放置 30 min,取下静置过夜。

用致密定量滤纸过滤,并用硫酸溶液(17.2.5)洗涤沉淀至无铁离子,再用热水洗至无硫酸根离子,将沉淀及滤纸放入预先于 800 ℃~850 ℃下灼烧至恒重的瓷坩埚内,先烘干并使滤纸焦化完全,再在 800 ℃~850 ℃高温炉中灼烧 30 min,取出,放入干燥器内冷却至室温后称量,并灼烧至恒重。

17.4 结果计算

氧化钡(BaO)的质量分数 W_{12} ,数值以 % 表示,按式(13)计算:

$$W_{12} = \frac{m_1 \times 0.6570}{m_0} \times 100 \quad (13)$$

式中:

m_1 ——灼烧后的硫酸钡质量的数值,单位为克(g);

m_0 ——试料质量的数值,单位为克(g);

0.6570——硫酸钡(BaSO_4)换算为氧化钡(BaO)的系数。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值应不大于 0.05 %。

18 氧化钴(Co_3O_4)质量分数的测定——亚硝基红盐分光光度法

18.1 原理

在溶液 pH 5.5~6.0 的乙酸钠介质中,钴、铁与亚硝基红盐生成可溶性的有色络合物,当加入硫酸时,铁等干扰元素与亚硝基红盐生成的有色络合物分解,借此进行钴的分光光度法测定。

18.2 试剂

18.2.1 硫酸溶液:1+2。

18.2.2 乙酸钠溶液:500 g/L。

18.2.3 亚硝基红盐溶液:5 g/L。

18.2.4 不含钴的 A110 系列氨合成催化剂试液:按 4.2 和 4.3.2.3 规定的方法制备。

18.2.5 钴(Co)标准溶液:1 mg/mL。

18.2.6 钴(Co)标准溶液(0.1 mg/mL):量取 10.00 mL 钴(Co)标准溶液(18.2.5),置于 100 mL 容量瓶内,用水稀释至刻度,摇匀。

18.3 仪器

分光光度计:具有 530 nm 波长。

18.4 分析步骤

18.4.1 工作曲线的绘制

取六个 150 mL 锥形瓶,分别加入 10.00 mL 不含钴的 A110 系列氨合成催化剂试液(18.2.4),依次加入钴(Co)标准溶液(18.2.6) 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL。

在每个锥形瓶中,加入 20 mL 亚硝基红盐溶液(18.2.3),10 mL 乙酸钠溶液(18.2.2),摇匀,加热至沸约 1 min 后,随即加入 10 mL 硫酸溶液(18.2.1),流水冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。用 0.5 cm 吸收池,以不加入钴(Co)标准溶液的空白溶液为参比,于波长 530 nm 处测定溶液的吸光度。

以上述溶液中钴的质量为横坐标,对应的吸光度值为纵坐标,绘制工作曲线。

18.4.2 测定

量取 10.00 mL 试液 C(4.3.2.3), 置于 150 mL 锥形瓶中, 按 18.4.1 中第二段的规定处理并测定溶液的吸光度, 从工作曲线上查得溶液中钴的质量。

18.5 结果计算

氧化钴(Co_3O_4)的质量分数 W_{13} , 数值以%表示, 按式(14)计算:

$$W_{13} = \frac{m_1 \times 1.3620 \times 10^{-3}}{m} \times 100 \quad \text{..... (14)}$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得的钴质量的数值, 单位为毫克(mg);

m ——分取试料质量的数值, 单位为克(g);

1.3620——钴(Co)换算为四氧化三钴(Co_3O_4)的系数。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果, 平行测定结果的绝对差值应不大于 0.10%。